

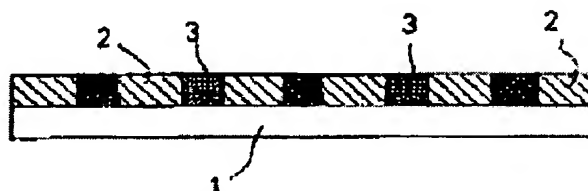
BLACK PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, COLOR FILTER USING THE COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

Patent number: JP10160927
Publication date: 1998-06-19
Inventor: SHIMA YASUHIRO; TANI HASHIHITO; TAMURA AKIRA; TAGUCHI TAKAO; IKEDA ISATO; ANDO NOBUYUKI
Applicant: TOPPAN PRINTING CO LTD;; NIPPON SHOKUBAI CO LTD
Classification:
- **international:** G02B5/20; C08K9/04; C08L101/00; G02B5/00; G02F1/1335; G03F7/004; G03F7/033
- **european:**
Application number: JP19970204388 19970730
Priority number(s):

Abstract of JP10160927

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a black matrix having enough optical density to cut light and having low reflectance, and to obtain a filter having high sensitivity, flatness and high film strength by using a specified black photosensitive resin compsn. to form a black matrix.

SOLUTION: Plural color pixels 2 are formed on a transparent substrate 1, and a black photosensitive resin compsn. 3 is uniformly applied on the plural color pixels 2 and spaces among the pixels 2 by spin coating, bar coating, roll coating, curtain coating method, etc., to form a black resin layer. The black photosensitive resin compsn. by 100 pts.wt. contains a grafted carbon black by 35 to 93.6 pts.wt. Also to 100 pts.wt. of the black photosensitive resin compsn., 1 to 35 pts.wt. resin material, 0.4 to 15 pts.wt. crosslinking agent and 5 to 15 pts.wt. photoacid producing agent are added. Then the black resin not crosslinked on the plural color pixels is removed by using a developer to obtain a filter having high flatness.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-160927

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月19日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	F I
G 0 2 B 5/20	1 0 1	G 0 2 B 5/20 1 0 1
C 0 8 K 9/04		C 0 8 K 9/04
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00
G 0 2 B 5/00		G 0 2 B 5/00 B
G 0 2 F 1/1335	5 0 0	G 0 2 F 1/1335 5 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-204388	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 7月30日	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願平8-205044	(72) 発明者	島 康裕 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(32) 優先日	平8(1996) 8月2日	(72) 発明者	谷 端仁 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 秋元 輝雄

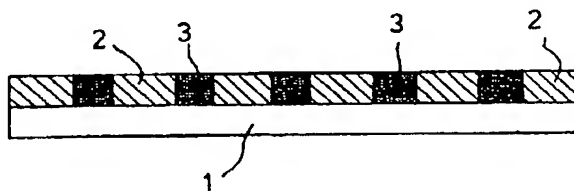
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色感光性樹脂組成物、及びこれを用いたカラーフィルタとその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光を遮断する濃度を持ち、反射率が低いブラックマトリクスが形成でき、かつ平坦性が高く、膜強度の高いカラーフィルタを作製できる黒色感光性樹脂組成物、これを用いたカラーフィルタとその製造方法を開発する。

【解決手段】 高分子化合物でグラフト化されたカーボンブラック、樹脂系材料、架橋剤及び光酸発生剤を特定量含む黒色感光性樹脂組成物を用いる。この黒色感光性樹脂組成物からなるブラックマトリクス及び複数色画素を含み、かつブラックマトリクスと複数色画素との重なり部分には突起がないことを特徴とするカラーフィルタにより課題を解決できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子化合物でグラフト化されたカーボンブラック、樹脂系材料、架橋剤及び光酸発生剤を含んでなる黒色感光性樹脂組成物において、黒色感光性樹脂組成物を100重量部としたときにグラフト化されたカーボンブラックが35～93.6重量部であり、並びに、黒色感光性樹脂組成物を100重量部としたときに樹脂系材料が1～35重量部、架橋剤が0.4～15重量部及び光酸発生剤が5～15重量部であることを特徴とする黒色感光性樹脂組成物。

【請求項2】 前記高分子化合物がアジリジン基、オキサゾリン基、N-ヒドロキシアルキルアミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、珪素系加水分解性基、アミノ基から選ばれる一種あるいは二種以上の基を分子内に有することを特徴とする請求項1記載の黒色感光性樹脂組成物。

【請求項3】 前記カーボンブラックがpHが7以下であり、かつ該高分子化合物とカーボンブラックとの比率が、カーボンブラックを100とした時、5～100であることを特徴とする請求項1記載の黒色感光性樹脂組成物。

【請求項4】 前記樹脂系材料が、架橋点となりうるOH基を含有しかつアルカリ性水溶液可溶性である高分子であることを特徴とする請求項1記載の黒色感光性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～請求項4記載の黒色感光性樹脂組成物からなるブラックマトリクス及び複数色画素を含み、かつブラックマトリクスと複数色画素との重なり部分には突起がないことを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項6】 少なくとも下記の(1)～(5)の工程を含むことを特徴とする請求項5記載のカラーフィルタの製造方法。

(1) 透明基板上に複数色画素を設ける工程、(2) 透明基板上に形成された複数色画素間及び複数色画素上に請求項1～請求項4記載の黒色感光性樹脂組成物を設ける工程、(3) 透明基板側から露光する工程、(4) 露光後の透明基板を加熱する工程、(5) 加熱後の透明基板から未露光部の黒色感光性樹脂組成物を溶解させ除去する工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は黒色感光性樹脂組成物、及びこれを用いたカラーフィルタとその製造方法に関するものであり、更に詳しくは液晶ディスプレイ等に用いるカラーフィルタを製造するための材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、カラーフィルタは液晶ディスプレイ装置の分野にて広く用いられるようになってきている。このカラーフィルタは通常赤、緑、青等の複数色画素を透明基板上に配列したものである。さらにコントラストの良好な画像を得るために、これらの画素間に黒色のブラックマトリクスを形成する。さらに、TFT駆動方式の液晶表示に用いられるトランジスターの誤動作を防ぐ目的でも使用されている。

【0003】 上記のブラックマトリクスは通常ガラス透明基板上に微細パターンからなる金属薄膜で形成される場合が多い。その具体例としては、クロム、ニッケル、アルミニウム等の金属あるいは金属化合物を蒸着法、スパッタ法などの真空成膜法等で薄膜を形成し、これをフォトリソグラフィ法で、微細パターンを形成する方法が一般的である。

【0004】 具体的には、金属等の薄膜上にフォトレジストを塗布、乾燥し、フォトマスクを介して紫外線を照射し、現像することによりレジストパターンを形成する。その後、エッチング工程、レジスト剥離工程を経て、ブラックマトリクスを形成する。しかしながら、上記工程にて製造されたブラックマトリクスはその工程の煩雑さから製造コストが非常に高く、また、これを用いるカラーフィルタのコストも高くなるという問題がある。

【0005】 透過型の液晶ディスプレイに、この金属薄膜を用いたカラーフィルタを搭載した場合、金属薄膜として一般的に使用されている金属表面の反射率が高く、強い外光がカラーフィルタに入射した場合、例えばクロム薄膜の場合等は反射光が強く表示品位を著しく低下する問題がある。

【0006】 一方、上記の様な金属薄膜を用いたブラックマトリクスの問題点を改善するための種々の方法が検討されている。例えば、感光性樹脂組成物にカーボンブラックと必要に応じて有機顔料を分散し、これを用いてブラックマトリクスを形成する方法が提案されている。しかし、カーボンブラックで十分な遮光性を得るためには、約1 μ mの膜厚を必要とする。このため、位置合わせのマージンである複数色画素との重なり部分が、つの状の突起となり、表示ムラの原因になっていた。

【0007】 特開平6-59119号公報には、黒色の感光性の樹脂層を複数色画素上及び複数色画素間に設けた後、複数色画素をマスクとして、透明基板側から全面露光することにより、複数色画素の隙間のみ選択的に黒色ブラックマトリクスを設ける方法および材料が提案されている。

【0008】 このいわゆる裏露光法を用いると、つの状の突起はなくなる。しかし黒色ブラックマトリクスの膜厚を十分に取らかつ、複数色画素上には黒色層が残らないためには、複数色画素の黒色感光性樹脂組成物の感光波長域での遮光性が十分に高くなければいけなかった。

そのため、マスクとなる複数色画素中に酸化チタン、酸化亜鉛、ベンゾトリアゾール系化合物、クマリン系化合物等の紫外線吸収剤を添加しなければならなかった。

【0009】このため、複数色画素のカラーフィルターとしての光学特性即ち透明性およびコントラスト比を著しく損ねてしまうという問題があった。一方、光重合系感光性樹脂においては、感光特性曲線が比較的なだらかで γ 値が小さいために、十分な膜厚を得るためには、十分に大きな露光量が必要で、そのため複数色画素の遮光性が十分高いことが必要であった。

【0010】さらに、カーボンブラックが、紫外線照射により光重合系感光樹脂にて用いる光重合開始剤から発生したラジカルを捕捉してしまう性質を有するため、光重合を阻害し、経済的な露光量においては十分な画素形成が困難であり、現像時にパターンが剥離する等の問題点があった。

【0011】また、特開平4-177202号公報には、光酸発生剤と架橋剤、架橋点を持つバインダーポリマーおよび黒色顔料からなるブラックマトリクス用材料が提示されている。しかしこの特許の明細書には、透明基板側からの露光を行う方法に関する記載はない。また、単にグラフト化されていない黒色顔料を裏露光法に適用した場合、形成膜厚 $1\mu\text{m}$ における光学濃度(OD値)が2.0以下に関しては膜強度、分散安定性及び保存安定性を得ることが可能である。しかしながら、形成膜厚 $1\mu\text{m}$ における光学濃度を2.0以上を得ようとした場合、形成されたブラックマトリクスの表面近辺は樹脂成分が少ないため膜強度は非常に弱く、加熱による融着性も不足するという問題があり、感度が低くレジスト自体の分散安定性及び保存安定性を得ることができないという欠点を有している。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような問題点を解決するためになされたものであり、その課題とするところは、光を遮断するのに十分な光学濃度を持ち、反射率が低いブラックマトリクスが形成でき、かつ高感度で平坦性が高く、膜強度の高いカラーフィルターを作製することのできる黒色感光性樹脂組成物、及びこれを用いたカラーフィルタとその製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等はかかる問題について鋭意研究した結果、ブラックマトリクスの形成に特定の黒色感光性樹脂組成物を用いることなどにより課題を解決できることを見だし本発明を成すに至った。

【0014】本発明の請求項1の発明は、高分子化合物でグラフト化されたカーボンブラック、樹脂系材料、架橋剤及び光酸発生剤を含んでなる黒色感光性樹脂組成物において、黒色感光性樹脂組成物を100重量部とした

ときにグラフト化されたカーボンブラックが35～93.6重量部であり、並びに、黒色感光性樹脂組成物を100重量部としたときに樹脂系材料が1～35重量部、架橋剤が0.4～15重量部及び光酸発生剤が5～15重量部であることを特徴とする黒色感光性樹脂組成物である。

【0015】本発明の請求項2の発明は、請求項1記載の黒色感光性樹脂組成物において、前記高分子化合物がアジリジン基、オキサゾリン基、N-ヒドロキシアルキルアミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、珪素系加水分解性基、アミノ基から選ばれる一種あるいは二種以上の基を分子内に有することを特徴とする。

【0016】本発明の請求項3の発明は、請求項1記載の黒色感光性樹脂組成物において、前記カーボンブラックがpHが7以下であり、かつ該高分子化合物とカーボンブラックとの比率が、カーボンブラックを100とした時、5～100であることを特徴とする。

【0017】本発明の請求項4の発明は、請求項1記載の黒色感光性樹脂組成物において、前記樹脂系材料が、架橋点となりうるOH基を含有しかつアルカリ性水溶液可溶性である高分子であることを特徴とする。

【0018】本発明の請求項5の発明は、請求項1～請求項4記載の黒色感光性樹脂組成物からなるブラックマトリクス及び複数色画素を含み、かつブラックマトリクスと複数色画素との重なり部分には突起がないことを特徴とするカラーフィルタである。

【0019】本発明の請求項6の発明は、少なくとも下記の(1)～(5)の工程を含むことを特徴とする請求項5記載のカラーフィルタの製造方法である。

(1)透明基板上に複数色画素を設ける工程、(2)透明基板上に形成された複数色画素間及び複数色画素上に請求項1～請求項4記載の黒色感光性樹脂組成物を設ける工程、(3)透明基板側から露光する工程、(4)露光後の透明基板を加熱する工程、(5)加熱後の透明基板から未露光部の黒色感光性樹脂組成物を溶解させ除去する工程。

【0020】

【発明の実施の形態】以下本発明の実施形態につき説明する。本発明においては、ブラックマトリクスであるブラックマトリクスとなる黒色感光性樹脂組成物としては、ポリマーグラフト化されたカーボンブラックと樹脂系材料と架橋剤と光酸発生剤とからなる黒色感光性樹脂組成物を用いる。

【0021】高分子化合物をカーボンブラックにグラフト化させる手法としては、カーボンブラック便覧(第三版)(カーボンブラック協会編集発行)167～173頁に記載されているような手法、すなわち①カーボンブラック存在下でビニルモノマーの重合を行い成長ポリマー鎖をカーボンブラック粒子表面で捕捉する方法、②カ

ーボンブラック表面へ導入した重合開始基からグラフト鎖を成長させる方法、③カーボンブラック表面の官能基と反応性ポリマーとの反応による方法があり、本発明においては、いずれの手法を用いてもよい。グラフト効率の観点から③の手法を用いることが好ましく、さらに、反応性ポリマーいわゆる本発明でいう高分子化合物にアジリジン基、オキサゾリン基、N-ヒドロキシアシルアミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、珪素系加水分解性基、アミノ基を有するものが最も好ましい。高分子化合物には、これらの基が分子内に1種又は2種以上有する必要がある。

【0022】特に、カーボンブラック表面の官能基との反応性の面で、アジリジン基、オキサゾリン基、N-ヒドロキシアシルアミド基、エポキシ基、チオエポキシ基、イソシアネート基から選ばれる1種又は2種以上の基を有する高分子化合物である。

【0023】カーボンブラックと高分子化合物を反応させる場合には、反応を阻害しない限りにおいて、反応系に該高分子化合物以外のポリマー成分、モノマー、有機溶剤等の物質が存在してもよい。高分子化合物はカーボンブラック100重量部に対して5～100重量部、好ましくは、20～60重量部含有することが必要である。5重量部未満ではグラフトの効果即ち膜強度の向上がなく、100重量部を超えては感光性に障害がでたり、光学濃度が不足する。

【0024】本発明で用いるカーボンブラックは、その表面にカルボキシル基、ヒドロキシル基などの官能基を有するものであれば特に限定されず、例えばファーンズブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ランプブラックなどいずれの種類のものを用いることができ、通常の市販品を使用できるが、カーボンブラックとしてはpHが7以下、好ましくは、5以下が好ましい。pHが7を超えると、グラフトの効果、即ち薄膜強度の向上が認められない。カーボンブラックの平均粒子径は0.0005～0.5 μ m、特に0.001～0.2 μ mの範囲内であることが好ましい。平均粒子径が0.0005 μ m未満のものは容易には得られず、平均粒子径が0.5 μ mを超える場合は、得られたカーボンブラックグラフトポリマーに充分な分散性が付与できない恐れがある。これらのグラフト化されたカーボンブラックは、黒色感光性樹脂組成物を100重量部としたとき35～93.6重量部の範囲で使用される。35重量部未満と少なすぎると、十分な透光性を得ることができず、93.6重量部を超えて多すぎると感光特性に支障をきたす。なお、カーボンブラックのpHは、JISK6221（ゴム用カーボンブラック試験方法）に準じて測定したものである。

【0025】本発明において用いる樹脂系材料は、架橋点となりうるOH基を含有しかつアルカリ性水溶液可溶

性である高分子化合物が好ましく適用される。樹脂系材料としては、フェーノルノボラック、p-ヒドロキシスチレンに代表されるフェノール類、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等のOH基を含むモノマーのホモポリマーあるいは共重合体が用いられる。

【0026】共重合に使用できる他のモノマーとしては、スチレン、フェニルマレイミド、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ベンジルなどが挙げられる。

【0027】これらの樹脂系材料は、黒色感光性樹脂組成物を100重量部としたとき1～35重量部の範囲で使用される。1重量部未満と少なすぎると、感光機能が劣化すること、カーボンの凝集によりパターン形状が劣化すること、膜強度や密着性が不足するなどの問題が生じ、35重量部を超えて多すぎると、遮光性が不足する。

【0028】本発明で用いる架橋剤としては、メチロール化尿素、尿素樹脂、メチロール化メラミン、ブチロール化メラミン、メチロール化グアナミンあるいはこれらの化合物のアルキルエーテルを用いることが可能である。熱安定性が優れている点からアルキルエーテル化合物がより好ましい。このアルキルエーテルのアルキル基としては炭素数1～5のアルキル基が好ましい。特に、このアルキルエーテル化合物としては感度の点で優れているヘキサメチロールメラミンのアルキルエーテル化合物が好ましい。また、エポキシ基を2つ以上持つ化合物も用いることができる。これらの架橋剤は、黒色感光性樹脂組成物を100重量部としたとき0.4～15重量部の範囲内で使用される。0.4重量部未満と少なすぎると、感光特性に支障をきたし、15重量部を超えて多すぎると遮光性が不足する。

【0029】本発明で用いる光酸発生剤としては、光源の発光に含まれる波長域において吸収があり、かつ、光吸収により酸を発生するトリハロメチル基含有トリアジン誘導体またはオニウム塩類が使用できる。たとえば、トリハロメチル基含有トリアジン誘導体としては、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-クロロフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4'-メトキシ-1'-ナフチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メチルチオフェニル）-4,6-ビス（トリクロ

ロメチル) - s - トリアジンなどを挙げることができる。

【0030】その他オニウム塩類としては、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロアセテート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホナート等のジアリールヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム-p-トルエンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロホスホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロメタンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニル-p-トルエンスルホナート等のトリアリールスルホニウム塩等が挙げられる。

【0031】これらの光酸発生剤は、単独で、あるい

は、混合して使用しても良い。たとえば、光吸収剤と酸発生剤の組み合わせ等が利用できる。その添加量は、黒色感光性樹脂組成物を100重量部としたとき、5~15重量部の範囲で使用される。15重量部を越えて添加した場合は、酸発生量が多すぎパターン露光後の加熱によって未露光部にも酸が拡散し架橋反応を起こし、解像性が低下してしまう原因となる。添加量が5重量部未満の場合においては、酸発生量が乏しく、架橋反応が十分進行せず、パターンが形成できない。

【0032】これらの材料を、2本ロールミル、3本ロールミル、サンドミル、ペイントコンディショナー等の分散機を用いて混練し、黒色感光性樹脂組成物とする。更に分散時の作業性を向上させるため希釈溶剤として、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、ジエチレングリコール、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エステル類等の有機溶剤を用いてもよい。

【0033】以下、本発明のカラーフィルタの製造方法の工程の一例を図面に基づき説明する。透明基板1上に複数色画素2を設け、この複数色画素2上及び複数色画素2間に本発明の黒色感光性樹脂組成物3をスピンナー法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法等を用いて図2に示すように均一に塗布し黒色樹脂層を形成する。

【0034】複数色画素の形成方法としては、従来技術である染色法、顔料分散法、印刷法、電着法等の現在実用化されているいずれの方法を用いても良く、また、黒色樹脂層と透明基板を密着させる場合には、70℃~100℃程度の熱を加えてもかまわない。

【0035】次に、透明基板の裏面から400nm以下の紫外線、より好ましくは250~400nm範囲の紫外線線を照射し露光を行い、複数色画素間隙部の黒色樹脂層にのみ酸を発生させる。露光に用いる光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯等を用いる。黒色感光性組成物の感光波長域が400nm以上にも伸びている場合には、可視光カットフィルターを通して露光することが好ましい。

【0036】次に、加熱温度90℃~150℃、時間15秒~5分にて酸の触媒反応を利用して、黒色感光性樹脂層の複数色画素間隙部のみを架橋反応を起こさせる。

【0037】次に、現像液を用いて、複数色画素上の未架橋部の黒色樹脂を除去して、図1に示すような平坦性の高いカラーフィルタを得る。現像液には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機アルカリ溶液やトリエチルアミンなどのアルキルアミン類、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド

などの第4級アンモニウム塩などを用いることができる。

【0038】以上の様に本発明においては、樹脂系材料、架橋剤及び光酸発生剤を用いることにより、高感度の黒色感光性樹脂組成物が得られる。また、グラフト化されたカーボンブラック材料を用いることにより、現像時にポリマーのみが溶出し凝集破壊による剥離が起こらない作用が発現する。また、光酸発生剤から発生する酸を利用し架橋する感光性樹脂組成物を用いることにより、感度特性曲線の傾きが大きくなり、ある露光量以上の領域で急に現像後の残膜率が大きくなるため、複数色画素上に感光性樹脂組成物の残りがなく、かつ透明基板上で所定の膜厚を得る作用が発現する。

【0039】また、裏露光法を用いてブラックマトリクスであるブラックマトリクスを形成することにより複数色画素とブラックマトリクスの重なりがなくなる作用が発現する。これら全ての作用により従来の透明基板裏側からの露光方法のように多量の紫外線で黒色感光性樹脂層の内部まで硬化させる必要がなく、複数色画素の紫外域の吸収、黒色感光性樹脂層の光学濃度によらず、透明基板裏側から少量の紫外線による露光によって、複数色画素とブラックマトリクスの重なりがないカラーフィルタを形成することが可能である。

【0040】

【実施例】次に実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

〔カルボキシル基を含有したカーボンブラックグラフトポリマー（GCB）分散体の合成例〕

（工程1）攪拌羽根、不活性ガス導入管、還流冷却管、温度計、および滴下漏斗を備え付けたセパラブルフラスコに溶剤として、トルエン80部、メチルエチルケトン20部を仕込み、メチルメタクリレート（MMA）85部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）15部、チオグリコール酸4.3部、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）2部の混合溶液を4時間かけて連続的に滴下して重合を行った。その後同温度で3時間かけて加熱したのち、95℃で2時間熟成を行い、重合を終了した。この反応液200部に対してグリシジルメタクリレート（GMA）を8.5部（1.3倍当量／COOH）、触媒としてテトラブチルアンモニウムブロマイド1.3部及び重合禁止剤としてハイドロキノモノメチルエーテル0.04部を加え、反応温度85～90℃にて10時間反応させた。このものをn-ヘキサンに再沈後、50℃にて2日間減圧乾燥させ片末端メタクリレート型のMMA-HEMA共重合体マクロモノマーを得た。

【0041】（工程2）工程1で得られたマクロモノマー50部、スチレン（St）25部、HEMA20部、イソプロペニルオキサゾリン（IPO）5部、開始剤と

してAIBN3部を、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGM-Ac）100部に溶解させ、重合性単量体組成物を得た。工程1で用いたものと同様のセパラブルフラスコにPGM-Ac50部仕込み、80℃に昇温した。滴下漏斗に上記重合性単量体組成物を仕込み温度を80℃に保持させながら、3時間にわたり滴下を行った後、さらに同温度にて2時間重合反応を続けた。その後、110℃に昇温し2時間熟成反応を行い、反応性基としてオキサゾリン基を有する高分子化合物（不揮発分40%）の溶液を得た。

【0042】（工程3）攪拌羽根、冷却管、温度センサーを備えてなるセパラブルフラスコに、カーボンブラックを30部、工程2で得られた高分子化合物溶液22.5部、PGM-Ac97.5部、及び、ジルコニアビーズ800部を仕込んだ。回転数600rpmで攪拌しながら、100℃3時間反応させた。冷却した後、ビーズとの分離を行いカーボンブラック含有量20%のカーボンブラックグラフトポリマー（GCB）分散体を得た。

【0043】（工程4）工程3で得られたGCB分散体150部に対して、無水トリメリット酸（MW192.13）3.59部、触媒として1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ウンデセン（DBU）0.09部、を添加し80℃の温度にて1時間反応を行い、カルボキシル基を含有したGCB分散体を得た。

【0044】〔複数色画素の形成〕透明基板としてコーニング社製：「7059」を透明基板として、この上にレジストフジハント社製：「カラーモザイクCRY7000、CGY7000、CBV7000」を用いて常法によりRGBの着色パターンを形成した。これらの複数色画素の膜厚は1.5μmであった。

【0045】〔黒色感光性樹脂層の形成〕工程4で得られたGCB分散体を300部、樹脂系材料としてポリヒドロキシスチレン（MW5000）12部、架橋剤として三和ケミカル社製「ニッカラックMW-30M」を5部、光酸発生剤としてみどり化学社製「TAZ-104」を5部、溶剤としてPGM-Acを172部、さらにガラスビーズを500gをガラス瓶に入れ、ペイントシェーカーにより2時間分散し黒色感光性樹脂分散液を作製した。この黒色感光性樹脂分散液を複数色画素の形成で得られたRGBの着色パターン上に、スピンナーにより760rpm、5秒で塗布し、乾燥し図2に示すような黒色樹脂層を形成した。

【0046】〔露光〕3kW超高压水銀灯により160mJ/cm²の露光量で、前記複数色画素をマスクとして透明基板側より全面露光した。

【0047】〔加熱〕その後、ホットプレートを用いて90℃で1分間加熱した。

【0048】〔現像〕1.25%水酸化ナトリウム水溶液を用いて、透明基板を回転させながらシャワーを噴霧する方式で30秒間現像し、RGBの着色パターン上の

(7)

特開平10-160927

未露光部の黒色感光性樹脂層を除去した。最後にオープン中にて230℃で1時間加熱しカラーフィルタを得た。

【0049】

【発明の効果】以上に示したように、本発明のブラックマトリクスに用いる黒色感光性樹脂組成物それ自体が高感度レジストのため、実用レベルの露光量でブラックマトリクスを形成できる。黒色感光性樹脂組成物の η 値が高いために、複数色画素上にカブリを生じない露光量で、十分の残膜が得られる。その際マスクとして用いる赤、緑、青等の複数色画素中に紫外線吸収剤や蛍光増白剤等の添加物を添加する必要がない。これにより、透明基板の裏側からの露光であっても充分な架橋度合いを示し、各複数色画素間を埋め、かつ従来のように各複数色画素とブラックマトリクスとの重なりによるつの状の突

起が生じず、カラーフィルタとしての光学特性すなわち透明性およびコントラスト比を著しく損ねず、色あざやかである。またカーボンブラックに高分子化合物が化学結合しているため樹脂のみが現像液等で流出することがなく、ブラックマトリクスの膜強度が極めて高くなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明におけるカラーフィルタの一実施例の断面の構造を示す説明図である。

【図2】 本発明におけるカラーフィルタの製造方法の一実施例の工程の途中の断面の構造を示す説明図である。

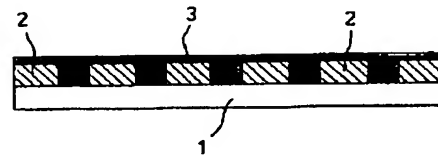
【符号の説明】

- 1……透明基板
- 2……複数色画素
- 3……ブラックマトリクス

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
G03F 7/004 505
7/033

FI
G03F 7/004 505
7/033

(72)発明者 田村 章
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
(72)発明者 田口 貴雄
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 池田 勇人
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内
(72)発明者 安道 信行
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内